

Полученная зависимость показывает, что понижение парциального давления кислорода ведёт к расширению образца. Это объясняется тем, что при уменьшении парциального давления повышается концентрация кислородных вакансий, что приводит к изменению радиуса ионов кобальта, вследствие восстановления, и их электростатическому отталкиванию вследствие отсутствия экранирующего эффекта ионов кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 04-03-32142.

1. A. Atkinson, T. M. G. M. Ramos Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes // Sol. St Ionics 129 (2000) 259 - 269
2. A. Zuev, L. Singheiser, K. Hilpert Defect structure and isothermal expansion of A-site and B-site substituted lanthanum chromites // Sol. St. Ionics 147 (2002) 1 – 11
3. Shogo Miyoshia, Jeong-Oh Honga, Keiji Yashiro et al. Lattice expansion upon reduction of perovskite-type LaMnO_3 with oxygen-deficit nonstoichiometry // Sol. St. Ionics 161 (2003) 209– 217
4. V.V. Khartona, A.A. Yaremchenkoa, M.V. Patrakeeva et al. Thermal and chemical induced expansion of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$ ceramics // J. of the Europ. Ceram. Soc. 23 (2003) 1417-1426
5. Shogo Miyoshia, Jeong-Oh Honga, Keiji Yashiro et al. Lattice creation and annihilation of $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ caused by nonstoichiometry change // Sol. St. Ionics 154 – 155 (2002) 257 - 263

ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$

Бородина Н.А., Шатохина А.Н., Емельянова Ю.В.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Твердые растворы, основанные на ванадате висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, где ванадий частично замещен на медь (II), образуют соответствующее семейство BICUVOX, которое характеризуется высокой ионной проводимостью при умеренных температурах. В связи с этим, данные материалы обладают широкими перспективами для применения как кислородные сенсоры, кислородно-проницаемые мембраны и топливные элементы.

В данной работе изучены твердые растворы, соответствующие общей формуле $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$, где $x=0.025 - 0.3$, с шагом $\Delta x=0.025$.

Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии, затем подвержены закалке на воздухе со скоростью 300 градусов в минуту. С помощью РФА установлено, что при $x \leq 0.2$ образцы содержат линии примесных фаз - оксида висмута и оксида меди. Рентгенограммы однофазных образцов отвечали набору рефлексов α -модификации ванадата висмута, т.е. закалка образцов не привела к стабилизации тетрагональной высокотемпературной γ -фазы. Рассчитаны параметры элемен-

тарных ячеек, построены зависимости от состава. С помощью метода полнопрофильного анализа Ритвельда уточнена структура твердых растворов, рассчитаны координаты атомов, расстояния металл-кислород, построена картина структуры. Путем сравнения рентгеновской и пикнометрической плотности показан механизм внедрения меди в структуру твердого раствора - на место ванадия.

Исследована электропроводность полученных образцов как функция температуры и состава в интервале температур 200-700⁰С двухконтактным методом на переменном токе (частота 1кГц). Получены гистерезисные кривые нагрев-охлаждение. На температурных зависимостях – $\lg(\sigma T) \cdot 10^3/T$ для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ с минимальным содержанием введенной примеси-меди ($x=0.05$) наблюдается переход в области температур 470-400⁰С. Как и для многих других аналогичных составов, он соответствует полиморфному превращению $\gamma \rightarrow \beta$ ванадата висмута, при охлаждении заторможенному по кинетическим причинам. Наблюдаемый переход в области 340-390⁰С соответствует полиморфному превращению $\alpha \rightarrow \beta$ ванадата висмута. Для остальных составов при температурах 520-440⁰С для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ наблюдаются характерные переходы от прямолинейного высокотемпературного к прямолинейному низкотемпературному участку. Этот перегиб соответствует полиморфному превращению $\gamma \rightarrow \beta$ ванадата висмута. Показано, что наибольшей проводимостью обладает состав с $x=0.15$. Обсужден ход зависимости проводимости от состава.

ЖЕЛЕЗОЗАМЕЩЕННЫЙ ВАНАДАТ ВИСМУТА: СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Шафигина Р.Р., Блинова А.Л., Емельянова Ю.В.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

В качестве альтернативы известным кислородпроводящим твердым электролитам на основе стабилизированных оксидов циркония или церия в настоящее время исследуется семейство с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-8}$, получившее в научной литературе общее название BIMEVOX. Они обладают достаточно высокой кислородной проводимостью, и являются многообещающими материалами для газоразрядных мембран, кислородных сенсоров и топливных элементов.

В данной работе исследованы структурные и электрофизические характеристики твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$, где $x=0.05-0.70$. Образцы получали при ступенчатом повышении температур от 500 до 800⁰С ($\Delta T=50^0\text{C}$) с изотермическими выдержками в течение 5-20 часов по стан-